

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-226358

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/027
G03F 7/32

(21)Application number : 06-016107

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 10.02.1994

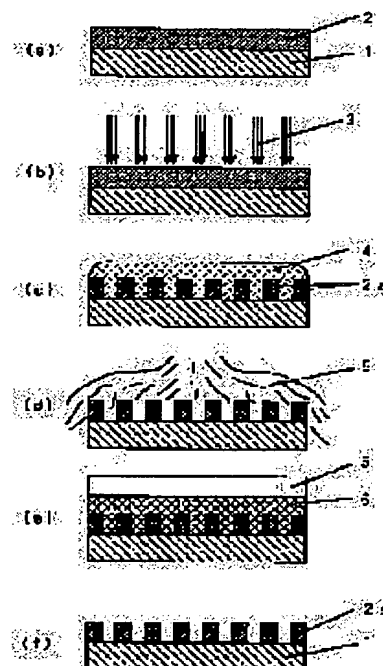
(72)Inventor : TANAKA TOSHIHIKO

(54) RESIST DEVELOPING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively prevent a resist pattern from falling down without deteriorating it in shape by a method wherein fluid is replaced with liquid specified in specific gravity, surface tension, and solubility as the resist pattern is soaked in fluid.

CONSTITUTION: Resist 2 is applied onto a board 1. Then, the resist 2 is irradiated with exposure light 3. Developing solution is applied to the wafer 1, and a resist pattern 2a is formed in the developing solution 4. Thereafter, the wafer 1 is rinsed enough with flowing ultra-pure water 5. Then, keeping the wafer 1 soaked in pure water, perfluoroalkyl polyether 6 is poured over the wafer 1 from above. Perfluoroalkyl polyether is larger than water in specific gravity and not mixed with water, and they repel each other, so that perfluoroalkyl polyether 6 stays under water 5. Then, water is completely drained out, perfluoroalkyl polyether left on the wafer 1 is evaporated, and thus the resist pattern 2a is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3394310

[Date of registration] 31.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-05931

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 08.04.2002

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-226358

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 21/027				
G03F 7/32	501			
		7352-4M	H01L 21/30	570
		7352-4M		569 E
		7352-4M		569 F
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全5頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-16107

(22) 出願日 平成6年(1994)2月10日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 田中 稔彦

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

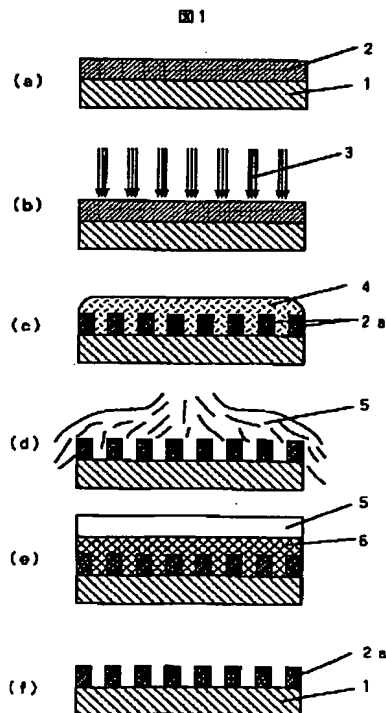
(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

(54) 【発明の名称】 レジスト現像方法

(57) 【要約】

【構成】 通常の方法に従ってレジストを露光・現像した後、水あるいは水溶液によるリンスを行う工程と、レジストが液体中につかった状態で水あるいは水溶液より比重が大きく、表面張力は小さく、レジストを溶かさず、且つお互いに混じり合わない液体に置換する工程、及び置換液を乾燥させる工程を順次行う。

【効果】 レジストパターン、特に密集した微細なレジストパターンやアスペクト比の高いレジストパターンのパターン倒れをレジスト形状を劣化させることなく防止できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】レジスト膜に所望のパターンを露光し、その後、現像及びリンスを行った後、リンス液を乾燥させて所望のレジストパターンを形成するレジスト現像方法において、水によるリンスを行う工程と、レジストが液体中につかった状態で水より比重が大きく、表面張力は小さく、レジストを溶かさず、且つお互いに混じり合わない液体に置換する工程、及び前記置換液を乾燥させる工程を順次行うことを特徴とするレジスト現像方法。

【請求項 2】請求項 1 において、前記置換が水の上から前記置換液を流し込み、且つ超音波振動下においてなされるレジスト現像方法。

【請求項 3】請求項 1 において、前記置換液がパーフルオロアルキルポリエーテルであるレジスト現像方法。

【請求項 4】請求項 1 において、前記置換液が炭化水素のフルオロクロロ置換体であるレジスト現像方法。

【請求項 5】レジスト膜に所望のパターンを露光し、その後現像及びリンスを行った後、リンス液を乾燥させて所望のレジストパターンを形成するレジスト現像方法において、水溶液によるリンスを行う工程と、レジストが液体中につかった状態で前記水溶液より比重が大きく、表面張力は小さく、レジストを溶かさず、且つお互いに混じり合わない液体に置換する工程、及び前記置換液を乾燥させる工程を順次行うことを特徴とするレジスト現像方法。

【請求項 6】請求項 5 において、前記置換が前記水溶液の上から前記置換液を流し込み、且つ超音波振動下においてなされるレジスト現像方法。

【請求項 7】請求項 5 において、前記置換液がパーフルオロアルキルポリエーテルであるレジスト現像方法。

【請求項 8】請求項 5 において、前記置換液が炭化水素のフルオロクロロ置換体であるレジスト現像方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、レジストパターン形成（リソグラフィ）を行うときに用いるレジスト現像方法、特にレジストパターンの倒れを有効に防止できるレジスト現像方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】ULSI の高集積化の要求とともに、極限的な微細レジストパターン形成が求められている。現在最小寸法 $0.2 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$ のレジストパターン形成が盛んに検討されており、先端的な研究では $0.1 \mu\text{m}$ を対象にしているものもある。また、マイクロマシン作製のため、膜厚の厚いレジスト（例えば $100 \mu\text{m}$ ）を用いてアスペクト比（高さ／幅）の極めて高いレジストパターンを形成する技術開発も進められている。

【 0 0 0 3 】レジストパターンは基板上にレジストを塗布し、露光した後、現像を行って形成する。露光光源には g 線、i 線等の紫外光、KrF、ArF 等のエキシマ

レーザ光、Xe-Hg ランプ等による遠紫外光、電子線、荷電粒子、X 線等いろいろな線源が用いられている。現像には露光光源によらず主に液体の現像液を用いたウェット現像法が用いられている。ウェット現像法は工程が簡便であり、かつリンス液の洗浄作用があるので、汚染や異物の少ない処理である。

【 0 0 0 4 】ウェットによるレジスト現像は次のようになされる。まずレジスト上に現像液を滴下してウェハ上に現像液を盛る。現像液がウェハ上に十分な量盛られた後、ウェハの回転をとめ、さらに現像液の滴下をとめて 1 ～ 10 分程度その状態で現像を行う。その後、リンス液をウェハに吐出して現像液や現像液に溶出したレジストなどを洗い流す。一般にリンス液はシャワー状あるいはスプレー状に吐出する。現像液は一般にアルカリ水溶液が用いられており、その場合のリンス液は一般に水である。リンスを 10 ～ 60 秒程度行った後、ウェハを高速回転させてリンス液を乾燥し、一連の処理を終了する。

【 0 0 0 5 】この現像装置を用いて形成したレジストパターンは、微細パターン（例えば $0.1 \mu\text{m}$ ）が倒れるという問題があった。またアスペクト比の高いレジストパターンが倒れるという問題もあった。ここで起こるパターン倒れは、図 2 に示すように、近接したパターン 21 が密集し、もたれ掛かるような倒れである。

【 0 0 0 6 】このようなパターン倒れがあると所望のレジストパターンが形成できないので、作ろうとしている製品の歩留り低下、信頼性低下を引き起こす。素子を高密度に集積し、あるいはコンパクトな製品を作ろうとすると、微細なパターンが必要になるとともに微細なパターンを微細な間隔で配置する必要があるが、パターン倒れにより目標とするような高集積あるいはコンパクトな製品を作ることができなくなる。

【 0 0 0 7 】レジストパターン倒れは現像時に起こるものではなく、リンス液が乾く時に起き、その力の源はリンス液の表面張力であること、およびパターン倒れを起こす力はリンス液が乾く途中、リンス液面がレジストパターン間に顔を出したときに発生することは既に知られている。このことは例えばジャーナル オブ ジ エレクトロケミカル ソサエティ（Journal of the Electrochemical Society）1993 年 7 月号 L 115 から L 116 頁に記載されている。従ってリンス液中にレジストパターン全体がつかっている間はこのパターンを倒す力は発生していない。すなわち、現像後のリンス液（水か水溶液）による洗浄工程ではパターンを倒す力は発生していない。リンス液乾燥時にレジストに表面張力起因の力が作用するから、表面張力の小さなリンス液でリンスすればパターン倒れを防止できることは明らかである。実際、水にポリオキシエチレンエーテル類を添加した低表面張力リンス液によりパターン倒れが防止できたという報告がある。このことは電子情報通信学会研究報告 S

DM93-114の33から39頁にかけて記載されている。しかし、この場合このリンスがレジストに影響を与え形状不良が発生するという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の以上を示したような問題に鑑み創案されたものであり、レジストパターン倒れをレジスト形状を劣化させることなく有効に防止できるレジスト現像方法、特に密集した微細なレジストパターン、あるいはアスペクト比の高いレジストパターンを形状劣化及びパターン倒れなしに形成10するためのレジスト現像方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】通常の方法に従ってレジストを露光・現像した後、水あるいは水溶液によるリンスを行う工程と、レジストが液体中につかった状態で水あるいは前記水溶液より比重が大きく、表面張力は小さく、レジストを溶かさず、且つお互いに混じり合わない液体に置換する工程、及び前記置換液を乾燥させる工程を順次行う。前記置換液は例えばパーフルオロアルキル10ポリエーテルや炭化水素のフルオロクロル置換体がある。

【0010】

【作用】水あるいは水溶液に対して混じり合わない置換液への置換にはその比重差を利用し、水を浮き上がらせて置換する。この時、レジストが完全に液体につかった状態でリンス液から置換液に置換しているのでこの間にパターンを倒す力は発生しない。置換液が乾くときには、パターンを倒そうとする力がレジストパターン間に働くが、置換液の表面張力が小さいのでパターン倒れを防止することができる。パーフルオロアルキルポリエーテルや炭化水素のフルオロクロル置換体は水と混濁することはなく、完全に相分離するので完全に置換でき、廃液処理も容易である。なお、置換時に超音波振動を加えると微細な孔に溜った水を効率的に上記置換液に置換できる。

【0011】界面活性剤を利用した低表面張力リンス液の場合には、乾燥後界面活性剤がウェハ上に残る、レジストとウェハ界面へのリンス液浸透性が向上しレジストハガレが生じる、界面活性剤がレジストをアタックし形状劣化・レジスト表面荒れを生じるという問題が生じる。一方、パーフルオロアルキルポリエーテルや炭化水素のフルオロクロル置換体は水と混じらずレジストとも反応しない液体なのでこのような問題は起こらない。

【0012】

【実施例】

（実施例1）以下、本発明の一実施例の工程を図1を用いて説明する。まず図1（a）に示すように基板1上にレジスト2を通常の方法で塗布した。この図には基板に段差が形成されていないが、段差があってもよい。塗布10

後には通常の熱処理を施した。ここではレジストとしてNPR-A18SH2（長瀬産業（株）商品名）を用い、120℃90秒の熱処理を行った。ただし、これは一実施条件に過ぎず、これに限るものではない。

【0013】次に図1（b）に示すように通常の方法でマスクおよびレンズを介して（図示せず）露光光3をレジストに照射した。ここでは露光光としてi線（波長365nm）を用いた。ここでマスクには位相シフトマスクを用いた。ただしこの露光方式もこれに限るものではなく、X線、遠紫外光、電子線あるいは荷電粒子線を用いた露光方法でも良い。投影露光の他、近接露光でも密着露光でも良い。

【0014】次に、図1（c）に示すように、通常の方法に従ってこのウェハ上に現像液4を盛り、現像を行って、現像液中にレジストパターン2aを形成した。現像液はテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドの水溶液を用いた。現像方法はディップ方式を用いたが、この方式に限らずスプレー方式やパドル方式でも構わない。

【0015】その後、図1（d）に示すようにウェハ上に超純水5を流して現像液及び溶解したレジストの除去を十分行った。即ち、水で十分リンスした。次にウェハを水に浸した状態でその上からパーフルオロアルキルポリエーテルを注いだ。パーフルオロアルキルポリエーテルは住友スリーエム社のFC-72を用いた。但しFC-72に限らず他のパーフルオロアルキルポリエーテルでも以下に示す効果は認められた。またパーフルオロアルキルポリエーテルの代わりに炭化水素のフルオロクロル置換体、例えば、フロンTF（三井デュボン社商品名）を用いても同様に以下に示す効果が認められた。

【0016】パーフルオロアルキルポリエーテルの比重は約1.7であり、水の1に比べ大きく、且つパーフルオロアルキルポリエーテルは水と混じらずお互い反発し合うため、混濁状態にはならず、図1（e）に示すように水5が上に、パーフルオロアルキルポリエーテル6が下に相分離する。次に水が完全になくなるように上部から液体の一部を排水した。廃液には水その他パーフルオロアルキルポリエーテルが一部混じるが、両者はすぐに相分離するので、廃液の処理は容易である。回収したパーフルオロアルキルポリエーテルは再利用することができる。

【0017】その後、ウェハ上に残ったパーフルオロアルキルポリエーテルを蒸発させて、図1（f）に示すように、レジストパターン2aを形成した。FC-72の沸点は56℃であり、自然乾燥で完全に乾燥させることができる。スピン乾燥させることもできる。FC-72の表面張力は約12dyne/cmであり、水の約72dyne/cmの1/6である。この処理により1μm膜厚の0.2μmライン&スペースパターンをパターン倒壊なしに形成することができた。パーフルオロアルキルポリ

エーテルはレジストと反応しないため、レジスト形状や寸法精度を劣化させることは一切なかった。一方、通常の現像処理を行った場合にはパターン倒壊が生じ、 $0.2\mu\text{m}$ ライン&スペースパターンを形成することはできなかった。即ち、超純水によるリンスまで上述の実施例と同様の処理を行い、その後水を自然乾燥或いは回転乾燥させた場合にはパターン倒壊が発生した。

【0018】（実施例2）以下、本発明の第2の実施例を説明する。まず、実施例1と同様に基板上にレジストを通常の方法で塗布した。レジストはネガ型の化学増幅型レジストAZ-PN100（ヘキスト社商品名）を用いた。次に通常の方法でX線マスクをウェハに近接させて放射光をレジストに照射した。但し、露光方法はこれに限るものではなく、遠紫外光、電子線あるいは荷電粒子線を用いた露光方法でも良い。その後、通常の方法でベークを行った。ベーク温度は 110°C であり、ベーク時間は120秒とした。

【0019】次に通常の方法に従って現像を行って、現像液中にレジストパターンを形成した。現像液はテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液を用いた。その後、ウェハ上に超純水を流して現像液及び溶解したレジストの除去を十分行った。

【0020】次にウェハを水に浸した状態でその上からパーフルオロアルキルポリエーテルを注いだ。そして超音波振動を加えた。超音波振動を加えることにより、例えば、 $0.15\mu\text{m}$ の微細孔の中の水も孔の中から追い出すことができた。パーフルオロアルキルポリエーテルは住友スリーエム社のFC-72を用いた。但しFC-72に限らず他のパーフルオロアルキルポリエーテルでも同様にパターン倒れ防止効果は認められる。またパーフルオロアルキルポリエーテルの代わりに炭化水素のフル

オロクロル置換体、例えば、フロンTF（三井デュボン社商品名）を用いても同様な効果が認められた。

【0021】超音波振動を加えた後で超音波振動を止めてしばらく放置しておく混濁状態にはならず、水は上に、パーフルオロアルキルポリエーテルは下に完全に相分離する。

【0022】次に水が完全になくなるように上部から液体の一部を排水した。その後、ウェハ上に残ったパーフルオロアルキルポリエーテルを蒸発させて、レジストパターンを形成した。この処理により $1\mu\text{m}$ 膜厚の $0.2\mu\text{m}$ ライン&スペースパターンをパターン倒壊なしに形成することができた。一方、通常の現像処理を行った場合にはパターン倒壊が生じ、 $0.2\mu\text{m}$ ライン&スペースパターンを形成することはできなかった。なお、本実施例ではリンス液として水を用いたが水に限らず、少量のアルコールや界面活性剤等を添加した水溶液でも同様にパターン倒れ防止効果があった。

【0023】

【発明の効果】本発明によればレジストパターン、特に密集した微細なレジストパターンやアスペクト比の高いレジストパターンのパターン倒れをレジスト形状を劣化させることなく防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す工程図。

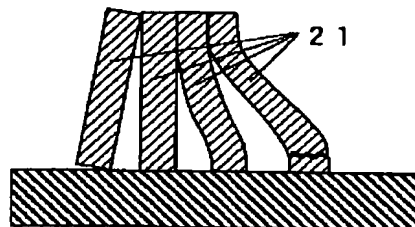
【図2】従来現像法によるパターン倒れの例を示すレジストパターンの断面図。

【符号の説明】

1…基板、2…レジスト、2a…レジストパターン、3…露光光、4…現像液、5…リンス液（水）、6…パーフルオロアルキルポリエーテル。

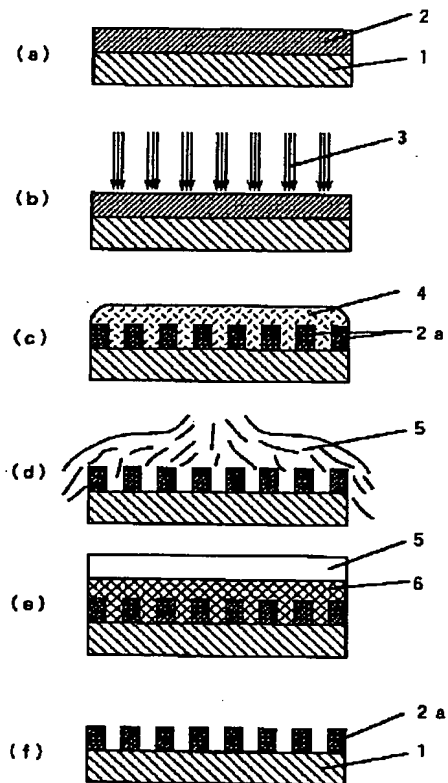
【図2】

図2



【図 1】

図 1



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号
7352-4M

F I

技術表示箇所

5 7 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.